

(1)

L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN
AN 1994-182651 [22] WPINDEX
CR 1995-122812 [16]
DNC C1994-082814

TI New modified chlorinated polyolefin for use as an aq. dispersion - useful
as an adhesion promoting primer compsn. for plastic substrates.

DC A17 A35 G03

IN MARTZ, J T; SWARUP, S; VERARDI, C A

PA (PITT) PPG IND INC

CYC 30

PI US 5319032 A 19940607 (199422) * 6 C08F008-00
WO 9420550 A1 19940915 (199437) C08F008-26

RW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

W: AU CA CZ FI HU JP KR NO NZ PL RU

AU 9463526 A 19940926 (199503) C08F008-26

EP 690879 A1 19960110 (199607) EN C08F008-26

R: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE

JP 08504232 W 19960507 (199646) 24 C08F008-00

AU 681129 B 19970821 (199742) C08F008-26

JP 10330563 A 19981215 (199909) 8 C08L023-28 <--

CA 2157181 C 19990413 (199933) C08F008-26

MX 190325 B 19981111 (200043) C08F008-000

ADT US 5319032 A US 1993-24561 19930301; WO 9420550 A1 WO 1994-US1979
19940223; AU 9463526 A AU 1994-63526 19940223; EP 690879 A1 EP 1994-910747
19940223, WO 1994-US1979 19940223; JP 08504232 W JP 1994-520051 19940223,
WO 1994-US1979 19940223; AU 681129 B AU 1994-63526 19940223; JP 10330563 A
Div ex JP 1994-520051 19940223, JP 1998-139036 19940223; CA 2157181 C CA
1994-2157181 19940223; MX 190325 B MX 1994-1529 19940301

FDT AU 9463526 A Based on WO 9420550; EP 690879 A1 Based on WO 9420550; JP
08504232 W Based on WO 9420550; AU 681129 B Previous Publ. AU 9463526,
Based on WO 9420550

PRAI US 1993-24561 19930301

REP FR 2275487; GB 1041779; GB 2116569; US 3454607; WO 8503511

IC ICM C08F008-00; C08F008-000; C08F008-26; C08L023-28

ICS B05D007-24; C08J003-03; C08J003-075; C08L033-06; C08L075-04;
C09D123-26; C09D123-28; C09D133-08

ICA C08J007-04

AB US 5319032 A UPAB: 20000907

A modified chlorinated polyolefin, obtd. by heating (A) a chlorinated
polyolefin with (B) a hydrocarbon acid having at least 7C, in the presence
of (C) a free radical initiator, is new.

Pref. (A) has a Cl-content of 10-40, esp. 10-30 wt.%. (B) is an 11-20C hydrocarbon acid that is pref. unsatd. Pref. (B) includes lauric acid, oleic acid, ricinoleic acid and partic. undecylenic acid. Pref. (A) and (B), used at a wt. ratio of 60:40-80:20, are heated at 80-120 deg. C for 0.5-4 hrs. to produce a modified chlorinated polyolefin having an acid value of 50-100.

USE/ADVANTAGE - Aq. dispersions of the modified chlorinated polyolefin are useful adhesion promoting primer compsns. for use on plastic substrates such as automotive parts, containers and household appliances. The compsns. are storage-stable, resistant to petrol, acids and humidity, and are compatible with subsequently applied coatings.

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A04-G01C; A10-E03; A10-E04A; A10-E23; A12-B07; G02-A05E

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330563

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I		
C08L 23/28		C08L 23/28		
B05D 7/24	302	B05D 7/24	302	G
C08J 3/03	CES	C08L 33/06		
3/075	CES	75/04		
3/03	CEY	C08J 7/04		A
審査請求 有 請求項の数29 O L (全8頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平10-139036
(62) 分割の表示 特願平6-520051の分割
(22) 出願日 平成6年(1994)2月23日

(31) 優先権主張番号 08/024,561
(32) 優先日 1993年3月1日
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590002954
ピーピージー インダストリーズ, イン
コーポレーテッド
PPG INDUSTRIES, INCORPORATED
アメリカ合衆国ペンシルバニア州ピッツバ
ーグ, ワン ピーピージー プレース (
番地なし)
(72) 発明者 ジョナサン ティー, マーツ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15116,
グレンショー, ハミルトン アベニュー
2509
(74) 代理人 弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性された塩素化ポリオレフィン、それらの水性分散体、およびコーティング組成物におけるそれらの使用

(57) 【要約】

【課題】 化学物質に対する耐性、耐湿性、および優れた外観を示すコーティング組成物を提供すること。

【解決手段】 遊離ラジカル開始剤の存在下で塩素化ポリオレフィンを、少なくとも7個の炭素原子を有する炭化水素酸と共に加熱することにより得られる、変性された塩素化ポリオレフィンが開示される。この変性された塩素化ポリオレフィンは、水性分散体へと処方され、そしてプラスチック基材上にコーティングされ、続いて塗布されるコーティング物の接着性を向上し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水、併合溶媒、および以下を含む分散樹脂相を含む、水性分散体：

(a)遊離ラジカル開始剤の存在下で、塩素化ポリオレフィン、少なくとも7個の炭素原子を有する炭化水素酸と共に加熱することにより得られる、約20から約100重量%の、少なくとも部分的に中和された、酸基で変性された塩素化ポリオレフィン；

(b)約0から約40重量%の水に希釈可能なウレタン樹脂；および

(c)約0から約40重量%の樹脂固形分を与えるに十分な量のアクリルラテックス；ここで、重量%は樹脂固形分の総重量を基準にしている。

【請求項2】 前記炭化水素酸が、約11から約20個の炭素原子を含む、請求項1に記載の水性分散体。

【請求項3】 前記炭化水素酸が不飽和である、請求項1に記載の水性分散体。

【請求項4】 前記炭化水素酸が、ラウリン酸、オレイン酸、リシノール酸、およびウンデシレン酸からなる群から選択される、請求項2に記載の水性分散体。

【請求項5】 前記炭化水素酸がウンデシレン酸である、請求項4に記載の水性分散体。

【請求項6】 前記酸基で変性された塩素化ポリオレフィンが、少なくとも部分的にアミンで中和されている、請求項1に記載の水性分散体。

【請求項7】 前記塩素化ポリオレフィンが、ポリオレフィンの重量を基準にして、約10から約40重量%の塩素含量を有する、請求項1に記載の水性分散体。

【請求項8】 前記塩素化ポリオレフィンが、ポリオレフィンの重量を基準にして、約10から約30重量%の塩素含量を有する、請求項7に記載の水性分散体。

【請求項9】 前記酸基で変性された塩素化ポリオレフィンの酸価が、約50から約100の範囲にある、請求項1に記載の水性分散体。

【請求項10】 請求項1に記載の水性分散体であって、その固形分含量が、該水性分散体の総重量を基準にして、約20から約25重量%の範囲にある、水性分散体。

【請求項11】 (a)が約30から40重量%の量で存在する、請求項1に記載の水性分散体。

【請求項12】 (b)が約20から30重量%の量で存在する、請求項1に記載の水性分散体。

【請求項13】 (c)が約35から45重量%の量で存在する、請求項1に記載の水性分散体。

【請求項14】 プラスチック基材表面をコーティングする方法であって、水性分散体を該基材の該表面に塗布する工程を包含し、ここで、該水性分散体が、水、併合溶媒、および以下を含む分散樹脂相を含む、方法：

(a)遊離ラジカル開始剤の存在下で、塩素化ポリオレフィン、少なくとも7個の炭素原子を有する炭化水素酸と共に加熱することにより得られる、約20から約100重

量%の、少なくとも部分的に中和された、酸基で変性された塩素化ポリオレフィン；

(b)約0から約40重量%の水に希釈可能なウレタン樹脂；および

(c)約0から約40重量%の樹脂固形分を与えるに十分な量のアクリルラテックス；ここで、重量%は樹脂固形分の総重量を基準にしている。

【請求項15】 前記炭化水素酸が、約11から約20個の炭素原子を含む、請求項14に記載の方法。

10 【請求項16】 前記炭化水素酸が不飽和である、請求項14に記載の方法。

【請求項17】 前記炭化水素酸が、ラウリン酸、オレイン酸、リシノール酸、およびウンデシレン酸からなる群から選択される、請求項15に記載の方法。

【請求項18】 前記炭化水素酸がウンデシレン酸である、請求項17に記載の方法。

【請求項19】 前記酸基で変性された塩素化ポリオレフィンが、少なくとも部分的にアミンで中和されている、請求項14に記載の方法。

20 【請求項20】 前記塩素化ポリオレフィンが、ポリオレフィンの重量を基準にして、約10から約40重量%の塩素含量を有する、請求項14に記載の方法。

【請求項21】 前記塩素化ポリオレフィンが、ポリオレフィンの重量を基準にして、約10から約30重量%の塩素含量を有する、請求項20に記載の方法。

【請求項22】 前記酸基で変性された塩素化ポリオレフィンの酸価が、約50から約100の範囲にある、請求項14に記載の方法。

【請求項23】 前記プラスチック基材が、ポリエチレン、ポリプロピレン、シートモールディングコンパウンド、熱可塑性ウレタン、およびポリカーボネートからなる群から選択される、請求項14に記載の方法。

【請求項24】 着色コーティング組成物を、前記基材表面上に塗布された水性分散体の上に塗布する工程をさらに包含する、請求項14に記載の方法。

【請求項25】 クリアコーティング組成物を、前記基材表面上に塗布された前記着色コーティング組成物の上に塗布する工程をさらに包含する、請求項24に記載の方法。

40 【請求項26】 前記水性分散体の固形分含量が、該水性分散体の総重量を基準にして、約20から約25重量%の範囲にある、請求項14に記載の方法。

【請求項27】 (a)が約30から40重量%の量で存在する、請求項14に記載の方法。

【請求項28】 (b)が約20から30重量%の量で存在する、請求項14に記載の方法。

【請求項29】 (c)が約35から45重量%の量で存在する、請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、変性された塩素化ポリオレフィン、それらの水性分散体、およびプラスチック基材を該水性分散体でコーティングする方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック基材は、通常、自動車部品および付属品、コンテナ、家庭用器具、および他の工業用品に使用される。有機コーティング組成物は、装飾および保護の目的で、これらの基材に頻繁に適用される。これらのプラスチック基材は、表面張力、粗さ、および可撓性を含み多岐に変化する表面特性を有する種々の熱硬化性および熱可塑性材料から構成されており、この多岐に変化する表面特性が、特にプラスチック材料のエージング後または環境曝露後において、このような材料に対する有機コーティング物の適切な接着を達成することを困難にしている。基材上に続いて塗布されるコーティング物の接着を促進するために、種々のプラスチック基材をコーティングするのに使用され得るコーティング組成物を有することが望ましい。

【0003】さらに、自動車の用途においては、続いて塗布されるコーティング物との適合性、長期間の保存に対する安定性、ガソリン、酸、および他の化学物質に対する耐性、耐湿性、および優れた外観を示すコーティング組成物を提供することが望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、化学物質に対する耐性、耐湿性、および優れた外観を示すコーティング組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、変性された塩素化ポリオレフィンが提供され、これは、遊離ラジカル開始剤の存在下で塩素化ポリオレフィンを、少なくとも7個の炭素原子を有する炭化水素酸と共に加熱することにより得られる。樹脂の全固形分を基準にして、約0～約40重量%の水に希釈可能な(water-reducible)ウレタン樹脂、約0～約40重量%のアクリルラテックス、および約20～約100重量%の変性された塩素化ポリオレフィンを含有する水性分散体もまた提供される。本発明によれば、プラスチック基材をコーティングする方法もまた提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の変性された塩素化ポリオレフィンは、遊離ラジカル開始剤の存在下で塩素化ポリオレフィンを、少なくとも7個の炭素原子を有する炭化水素酸と共に加熱することにより得られる。

【0007】適切な塩素化ポリオレフィンとしては、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、およびそれらの混合物が挙げられる。塩素化ポリプロピレンが好ま

しい。塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィン（すなわち、塩素化されていないポリオレフィン）の重量を基準にして、好ましくは約10～約40重量%、さらに好ましくは約10～約30重量%、そして最も好ましくは約18～約22重量%の塩素含量を有する。本発明に使用される塩素化ポリオレフィンは固形物であり、好ましくは粉末またはペレット形態であり、そして約150° F～約350° F、好ましくは約150° F～約250° F、そして最も好ましくは約180° F～約210° Fの範囲の融点を有する。塩素化ポリオレフィンの重量平均分子量は、ポリスチレン標準を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより決定されるように、約10,000～約50,000、好ましくは約10,000～約35,000、そして最も好ましくは約15,000～約35,000の範囲である。本発明に使用するための適切な塩素化ポリオレフィンは、Eastman Chemical Products, Inc., Rochester, New Yorkから市販されている材料を含む。Eastman ChemicalsからCP343-1という商標で入手される塩素化ポリプロピレンが好ましい。

【0008】変性された塩素化ポリオレフィンの形成に使用される炭化水素酸は、少なくとも7個の炭素原子、通常約7～約54個の炭素原子、そして好ましくは約11～約20個の炭素原子の炭化水素鎖を有する酸であり得る。炭化水素酸は好ましくは脂肪族であり、そして飽和または好ましくは不飽和であり得る。この酸はポリカルボン酸であり得るが、好ましくはモノカルボン酸である。適切な酸としては、ラウリン酸、オレイン酸、リシノール酸、およびウンデシレン酸のような炭化水素酸が挙げられる。ウンデシレン酸が最も好ましい。塩素化ポリオレフィンと炭化水素酸との反応に使用するのに適する遊離ラジカル開始剤としては、ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオクトエート(peroctoat e)、t-アミルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキシド、およびVAZO 52 (E. I. DuPont de Nemours and Companyから市販されているアゾ遊離ラジカル開始剤) が挙げられる。ベンゾイルパーオキシドが好ましい。

【0009】変性された塩素化ポリオレフィンは、遊離ラジカル開始剤の存在下で塩素化ポリオレフィンを炭化水素酸と共に、反応を生じさせるに十分な時間加熱し、次いで反応混合物を冷却することにより調製される。典型的な加熱は、約0.5～4時間、好ましくは1～2時間で、約80～120℃、好ましくは約90～110℃の範囲内である。

【0010】変性された塩素化ポリオレフィンを製造するのに使用される塩素化ポリオレフィンと炭化水素酸との重量比は、通常、約60:40～約80:20であり、好ましくは約75:25である。変性された塩素化ポリオレフィンの酸価は、約50～100、好ましくは約60～90、最も好ましくは約70～80の範囲にあり得る。

【0011】変性された塩素化ポリオレフィンは、水中での分散を可能にするために、部分的または全体的に中

和され得る。適切な中和剤の例は、アンモニア、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン、N,N-ジメチルエタノールアミン、2-アミノ2-メチルプロパジオール、トリエチルアミン、およびジイソプロパノールアミンのような第1級、第2級、または第3級アミンである。ジイソプロパノールアミンおよびN,N-ジメチルエタノールアミンが好ましい。中和の程度は、典型的には、理論的な総中和量の少なくとも75%である。

【0012】中和された変性塩素化ポリオレフィン、好ましくは有機共溶媒に補助されて、水性媒体中に分散され得る。変性された塩素化ポリオレフィンの水中での分散を補助するのに使用される共溶媒としては、低級アルキルの一官能性アルコール（例えば、n-ブタノール）およびグリコールエーテルアルコール（例えば、エチレングリコールヘキシルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、および好ましくはプロピレングリコールフェニルエーテル）が挙げられ得る。使用の際、有機共溶媒は、炭化水素酸および塩素化ポリオレフィンの合計重量を基準にして、25重量%までの量で存在する。

【0013】本発明の水性分散体は、プラスチック基材をコーティングする方法に使用され得る。コーティング物として使用する場合、この水性分散体はまた、好ましくは、1種またはそれ以上の他の樹脂成分（例えば、水に希釈可能な、ウレタン樹脂およびアクリル性のラテックスおよび/または分散体）を含有する。これらの追加の樹脂と共に処方され、そして基材へのコーティング物として適用される分散体は、続いて塗布されるコーティング物の増強された接着性、ならびに続いて塗布されそして硬化されるフィルムの耐湿性、ガソリンおよび他の化学物質に対する耐性、および優れた外観を提供する。

【0014】コーティング物として使用される場合、本発明の水性分散体は、樹脂固形分の総重量を基準にして、約20~100重量%、好ましくは約30~40重量%、そして最も好ましくは約35重量%の上記の変性された塩素化ポリオレフィン、約0~40重量%、好ましくは約20~30重量%、そして最も好ましくは約25重量%の水に希釈可能なウレタン樹脂、および約0~40重量%、好ましくは約35~45重量%、最も好ましくは約40重量%のアクリルラテックスを含有する。適切な水に希釈可能なウレタン樹脂としては、米国特許第4,046,729号；第4,066,591号；第4,147,679号および第4,403,085号に記載されるものが挙げられる。適切なアクリルラテックスとしては、米国特許第5,071,904号に記載されるもの、およびRohm and HaasからRHOPLEXという商標；すなわち、RHOPLEX WL-91、RHOPLEX WL-96、および好ましくはRHOPLEX AC-264で市販されている樹脂が挙げられる。本発明の水性分散体はまた、水に希釈可能なアクリル樹脂を含み得、これは、適切なアクリルモノマーおよび他のエチレン性不飽和モノマー（酸官能性モノマーを含む）を通常の溶液

重合技術によって反応させ、そして水およびアミンの混合物に分散することにより調製される。これらのタイプの水に希釈可能なアクリル樹脂の調製は、米国特許第5,096,954号に記載されている。水に希釈可能なアクリル樹脂は、樹脂固形分の総重量を基準にして、約0~5重量%、好ましくは約2.5重量%の範囲の量で存在し得る。水性分散体の固形分は、水性分散体の総重量を基準にして、通常、約10~50重量%、好ましくは20~約25重量%の範囲である。

【0015】水性分散体はまた、上述の有機共溶媒と同じか、または異なり得る1種またはそれ以上の併合溶媒（coalescing solvents）を含有し得る。例としては、プロピレンカーボネート、グリコール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、および2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールを含む）、グリコールエーテルアルコール（エチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、エチレングリコールヘキシルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、およびプロピレングリコールフェニルエーテルを含む）、低級アルコール（イソプロパノール、ブタノール、p-アミルアルコール、およびトリデシルアルコールを含む）などが挙げられる。エチレングリコールヘキシルエーテルが好ましい。併合溶媒は、水性分散体の固形分総重量を基準にして、約5~40重量%、好ましくは約15~30重量%の範囲の量で存在し得る。

【0016】水性分散体はまた、メチロール基および/またはメチロールエーテル基を含有するアミノプラスト架橋剤を含み得る。アミノプラスト縮合物は、ホルムアルデヒドとアミンまたはアミドとの反応から得られる。最も一般的なアミンまたはアミドは、メラミン、尿素、またはベンゾグアナミンであり、これらが好ましい。アミノプラストは、樹脂固形分の総重量を基準にして、0~約35重量%、好ましくは0~約30重量%の範囲の量で存在し得る。

【0017】水性分散体はまた、好ましくは、処方物中の任意のアミノプラストの硬化を促進するために触媒を含有する。適切な触媒の例は酸性物質であり、そしてスルホン酸または置換スルホン酸（例えば、パラトルエンスルホン酸およびドデシルベンゼンスルホン酸）を含む。触媒は、樹脂固形分の総重量を基準にして、通常、約0.5~5.0重量%、好ましくは約1~2重量%の量で存在する。例えば、界面活性剤、湿潤剤、増粘剤、顔料、および充填剤、ならびに当該分野に通常の同様の添加剤のような任意の成分が、水性分散体中に含まれ得る。これらの成分は、水性分散体の固形分総重量を基準にして、典型的には、25重量%までで存在する。

【0018】本発明の水性分散体は、木材、金属、およびガラスを含む種々の基材に塗布され得、これらはプラ

スチック基材を覆う接着促進剤として特に有効である。「プラスチック」とは、任意の一般的な熱可塑性または熱硬化性の合成非導電性材料を意味し、これらには、熱可塑性のオレフィン（例えば、ポリエチレンおよびポリプロピレン）、熱可塑性ウレタン、ポリカーボネート、シートモールディングコンパウンド、リアクションインジェクションモールディングコンパウンド、アクリロニトリルベースの材料、ナイロンなどが含まれる。

【0019】本発明の水性分散体は、任意の従来のコーティング技術（例えば、はけ塗り、スプレー塗り、浸し塗りまたは流し塗り）により基材に付与され得るが、スプレー塗りが好ましい。圧縮空気スプレーならびに手動または自動のいずれかの方法のような任意の公知のスプレー技術が採用され得る。

【0020】本発明の水性分散体は、基材の前処理をして、または前処理をすることなく、プラスチック基材に塗布され得る。このような前処理は、例えば、プラズマ処理、火炎処理、アブレーションサンディング(abrasive sanding)、および/またはエタノール、メタノール、ナフサ、ミネラルスピリット、メチルイソブチルケトン、アセトン、または他の適切な溶媒のような溶媒による化学洗浄を含み得る。

【0021】水性分散体の塗布後、コーティングされた基材は室温でフラッシングされ、次いで必要に応じてベーキングされる。ベーキング操作では溶媒が除去される。ベーキング操作は、通常、160~275°F(71~135°C)の範囲の温度で約30分間行われるが、必要ならばさらに低いかまたは高い温度および時間が用いられ得る。コーティングの乾燥フィルム厚は通常約0.1~0.5ミルである。次に、変性された塩素化ポリオレフィンを含む水性分散体とは異なる着色プライマーおよび/または着色ベースコート組成物が、水性分散体フィルムの表面上に続いて塗布され得る。クリアコーティング組成物は、必要に応じて、連続したベースコートフィルムに塗布され得る。プライマーおよび/またはベースコートならびにクリアコートは、水性分散体のフィルムをベーキングした後に塗布され得るか、またはベーキング操作の前に「ウェットーウェット(wet-on-wet)」配置で付与され得る。

【0022】

【実施例】本発明は以下の実施例を参照してさらに説明される。他に指示が無ければ、全ての部は重量部である。

【0023】（実施例A）スターラー、コンデンサー、および温度計を備えた反応容器に48.4 g (0.262 mol)のウンデシレン酸を常温で仕込み、そして70℃まで加熱した。この温度で、50.5 gのCP343-1¹を仕込み、そして混合物を80℃まで加熱した。さらに50.5 gのCP343-1を仕込み、次いで反応混合物を90℃まで加熱した。最後の50.6 gのCP343-1を仕込み、次いで反応混合物を100℃ま

で加熱した。この温度で、CADOX BFF-50¹を添加し、そして反応混合物を2時間攪拌した。次いで、反応混合物を90℃まで冷却し、そして23.3 g (0.262 mol)のジメチルエタノールアミンを加え、次いで32.0 gのHEXYL CELL SOLVE¹および8.0 gのn-ブタノールを加えた。609.9 gの熱水を加え、反応混合物を分散させた。得られた生成物は、23.6重量%の固形分および105センチポアズのブルックフィールド粘度を有していた（No. 2スピンドル、60rpm）。

【0024】¹Eastman Chemical Products, Inc.から入手される塩素化ポリオレフィン（約20.7重量%の塩素を含む）。

【0025】¹Akzo Chemicals Inc.から入手される自然流動性の粒状形態をした50重量%ベンゾイルパーオキシド（遊離ラジカル開始剤）。

【0026】¹Union Carbide Chemicals and Plastics Company, Inc.から入手されるエチレングリコールモノヘキシルエーテル。

【0027】（比較例B）この例は、遊離ラジカル開始剤を除外した分散体の調製を例示する。

【0028】スターラー、コンデンサーおよび温度計を備えた反応容器に48.4 g (0.262 mol)のウンデシレン酸を常温で仕込み、そして70℃まで加熱した。この温度で、50.5 gのCP343-1を仕込み、そして混合物を80℃まで加熱した。さらに50.5 gのCP343-1を仕込み、次いで反応混合物を90℃まで加熱した。最後の所定のCP343-1 (50.6 g)を仕込み、次いで100℃まで加熱した。この温度で、反応混合物を2時間攪拌した。次いで、反応物を90℃まで冷却し、そして23.3 g (0.262 mol)のジメチルエタノールアミンを加え、次いで32.0のHEXYL CELL SOLVEおよび8.0 gのn-ブタノールを加えた。熱水(317.4 g)を反応混合物に加えた。多量の未分散の樹脂塊がかなりの発泡を伴って存在したので、水の添加をこの時点で停止した。

【0029】（実施例C）本実施例は、本発明の変性された塩素化ポリオレフィン分散体を調製する際の、他のグリコールエーテル溶媒の使用を例示する。

【0030】スターラー、コンデンサーおよび温度計を備えた反応容器に48.4 g (0.262 mol)のウンデシレン酸を常温で仕込み、そして70℃まで加熱した。この温度で50.5 gのCP343-1を仕込み、そして混合物を80℃まで加熱した。さらに50.5 gのCP343-1を仕込み、次いで反応混合物を90℃まで加熱した。最後の所定のCP343-1 (50.6 g)を仕込み、次いで100℃まで加熱した。この温度で、CADOX BFF-50を添加し、そして反応混合物を2時間攪拌した。次いで、反応物を90℃まで冷却し、そして23.3 g (0.262 mol)のジメチルエタノールアミンを加え、次いで32.0のDOWANOL PPh¹を加えた。熱水 (609.9 g)を加え、反応物質を分散させた。得られた生成物は、28.8重量%の固形分および44.1センチポアズの粘度を有してい

た(ブルックフィールド粘度、No. 2スピンドル、60rpm)。

【0031】¹Dow Chemical Corp.から入手されるプロピレングリコールフェニルエーテル。

【0032】(実施例D)本実施例は、本発明の変性された塩素化ポリオレフィン分散体を調製する際の、他の不飽和炭化水素酸の使用を例示する。

【0033】ダブルダウンスラストブレード(double down thrust blade)、コンデンサーおよび温度計を備えた反応フラスコに、75.5g (0.267 mol)のオレイン酸、124.5gのCP343-1、および20gのCADOX BFF-50を仕込み、混合物を50分間にわたって100℃まで加熱した。61℃でこの塊は熔融し始め、そして70℃で均質になった。反応混合物を100℃まで加熱し、2時間攪拌し、そして40gのDOWANOL PPhを加え、次いで混合物を90℃まで冷却した。次いで、23.8gのジメチルエタノールアミンを仕込み、次いで熱水(600.0g)を1時間かけて加えた。得られた分散体は、25.7重量%の固形分および930センチポアズの粘度を有していた(ブルックフィールド粘度、No. 3スピンドル、60rpm)。

【0034】(実施例E)本実施例は、本発明の変性された塩素化ポリオレフィン分散体を調製する際の、飽和炭化水素酸の使用を例示する。

【0035】ダブルダウンスラストブレード、コンデンサーおよび温度計を備えた反応フラスコに、52.6g (0.263 mol)のラウリン酸、147.4gのCP343-1、および20gのCADOX BFF-50を仕込み、混合物を50分間にわたって100℃まで加熱した。61℃でこの塊は熔融し始め、そして70℃で均質になった。反応混合物を100℃で2時間加熱および攪拌した。次いで、40gのDOWANOL PPhを加え、次いで混合物を90℃まで冷却した。次いで、23.4gのジメチルエタノールアミンを仕込み、次いで熱水(600.0g)を1時間かけて加えた。得られた分散体は、20.6重量%の固形分、142センチポアズの粘度(ブルックフィールド粘度、No. 1スピンドル、30rpm)、7.41のpH、1gあたり0.426meq酸の酸含量、1gあたり0.239meq塩基の塩基含量、および1100オングストロームの粒径を有していた。

【0036】(実施例F)本実施例は、本発明の変性された塩素化ポリオレフィンを調製する際の、二不飽和炭化水素酸の使用を例示する。

【0037】ダブルダウンスラストブレード、コンデンサーおよび温度計を備えた反応フラスコに、68.6g (0.229 mol)のリシノール酸、132.0gのCP343-1、および20gのCADOX BFF-50を仕込み、混合物を50分間にわたって100℃まで加熱した。反応混合物を2時間攪拌した。次いで、40gのDOWANOL PPhを加え、次いで混合物を90℃まで冷却した。次いで、20.4gのジメチルエタノールアミンを仕込み、次いで熱水(600.0g)を1時間かけて加えた。得られた分散体は、25.7重量%の固形分、528セ

ンチポアズの粘度(ブルックフィールド粘度、No. 1スピンドル、6rpm)、7.60のpH、1gあたり0.316meq酸の酸含量、1gあたり0.222meq塩基の塩基含量、および2370オングストロームの粒径を有していた。

(実施例G)本実施例は、本発明の変性された塩素化ポリオレフィン分散体における他の遊離ラジカル開始剤の使用を例示する。

【0038】ダブルダウンスラストブレード、コンデンサーおよび温度計を備えた反応フラスコに、151.6g (0.263 mol)のウンデシレン酸、151.6gのCP343-1、および10.7gの1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートを仕込み、そして混合物を50分間にわたって100℃まで加熱した。反応混合物を2時間攪拌した。次いで、40gのDOWANOL PPhを加え、次いで混合物を90℃まで冷却した。次いで、23.3gのジメチルエタノールアミンを仕込み、次いで熱水(609.9g)を1時間かけて加えた。得られた分散体は、20.9重量%の固形分、8.8センチポアズの粘度(ブルックフィールド粘度、No. 1スピンドル、60rpm)、7.44のpH、1gあたり0.385meq酸の酸含量、1gあたり0.248meq塩基の塩基含量、および718オングストロームの粒径を有していた。

(実施例H)本実施例は、本発明の変性された塩素化ポリオレフィン分散体におけるアゾ遊離ラジカル開始剤の使用を例示する。

【0039】ダブルダウンスラストブレード、コンデンサーおよび温度計を備えた反応フラスコに、48.4g (0.263 mol)のウンデシレン酸、151.6gのCP343-1、および10.7gのVAZO-52¹を仕込み、そして混合物を40分間にわたって100℃まで加熱した。反応混合物を2時間攪拌した。次いで、40gのDOWANOL PPhを加え、次いで混合物を90℃まで冷却した。次いで、23.3gのジメチルエタノールアミンを仕込み、次いで熱水(609.9g)を1時間かけて加えた。得られた分散体は、24.0重量%の固形分、24.7センチポアズの粘度(ブルックフィールド粘度、No. 1スピンドル、60rpm)、7.27のpH、1gあたり0.478meq酸の酸含量、1gあたり0.310meq塩基の塩基含量、および1520オングストロームの粒径を有していた。

【0040】¹E. I. DuPont de Nemours and Companyから入手される2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)。

【0041】(実施例I)本実施例は、本発明の変性された塩素化ポリオレフィン分散体における他の中和アミンの使用を例示する。

【0042】ダブルダウンスラストブレード、コンデンサーおよび温度計を備えた反応フラスコに、48.4g (0.263 mol)のウンデシレン酸および151.6gのCP343-1を仕込み、そしてこの混合物を80℃まで加熱した。20.0gのCADOX BFF-50および40.0gのDOWANOL PPhのスラリーを仕込み、反応混合物を100℃まで加熱した。反応混合物を2時間攪拌し、次いで90℃まで冷却した。次いで、3

5.0gのジイソプロパノールアミンを仕込み、次いで熱水(880.0g)を1時間かけて加えた。得られた分散体は、17.6重量%の固形分、10.0センチポアズの粘度(ブルックフィールド粘度、No.1スピンドル、60rpm)および7.27のpHを有していた。

【0043】(比較例J)本実施例は、本発明の変性された塩素化ポリオレフィン分散体におけるウンデシレン酸の代わりとして当量基準のメタクリル酸の使用を例示する。

【0044】ダブルダウンスラストブレード、コンデンサーおよび温度計を備えた反応フラスコに、16.8g(0.195 mol)のメタクリル酸および129.0gのCP343-1を仕込み、そしてこの混合物を80℃まで加熱した。14.6gのCA DOX BFF-50および29.2gのDOWANOL PPhのスラリーを仕込み、そしてこの濃厚な反応混合物を100℃まで加熱し

コーティング組成物成分

実施例Iの反応生成物

Eastman CP310-W¹

黒色の顔料分散体²

TiO₂顔料分散体³

RHOPLEX AC-264⁴

CYREL 1130⁵

RESIMENE 755⁶

アクリルウレタンラテックス⁷

触媒⁸

HEXYL CELLOSOLVE

脱イオン水

イソプロパノール

た。加熱に伴い発熱が生じた。反応温度を100℃に安定させ、そして反応混合物を2時間攪拌した。反応混合物を90℃まで冷却し、そして26.0gのジイソプロパノールアミンを加えた。熱水(643.3g)を濃厚な反応溶融物に加えた。得られるペーストは濃厚すぎて攪拌できず、熱水が分散体中に取り込まれていなかったため、3分の1の水を加えた後、添加を中止した。

【0045】(実施例1)本実施例のパート(a)は、本発明の接着促進性プライマー組成物の調製を例示する。本実施例のパート(b)は、複合コーティング組成物の塗布、硬化および得られる特性を例示する。

【0046】(a)以下の表1に示される成分を共に混合する。

【0047】

【表1】

促進剤I 促進剤II 促進剤III

(比較)

212.0g	212.0g	---
--	--	116.3g
117.0g	118.0g	118.0g
48.0g	33.0g	33.0g
---	63.0g	63.0g
19.0g	---	---
6.0g	---	---
36.6g	---	---
10.0g	---	---
35.0g	19.0g	19.0g
75.0g	25.0g	25.0g
--	10.0g	10.0g

¹Eastman Chemicalから市販される、CP343-1(塩素化ポリオレフィン)の水性分散体；²この黒色顔料分散体は、4.3pbwのプロピレングリコールモノメチルエーテル；4.3pbwのn-プロポキシプロパノール；88.6pbwの脱イオン水；40.6%のジイソシアネート、22.3%のネオペンチルグリコール-アジベートポリエステル、22.3%のポリエーテルポリオール、9.1%のジメチロールプロピオン酸、2.5%のエチレンジアミン、1.7%のネオペンチルグリコール、1.1%のプロピレンイミン、および0.45%のブタノールを含有し、重量平均分子量が約100,000であり、そして粘度が約200~500cpsである、303pbwの水に希釈可能なポリウレタン；40pbwの導電性カーボンブラック(Cabotから入手されるXC-72R)からなる；³この二酸化チタン分散体は、4.1pbwのプロピレングリコールモノメチルエーテル；5.8pbwの脱イオン水；35%のブチルアクリレート、30%のステレン、18%のブチルメタクリレート、8.5%のヒドロキシアルキルアクリレート、および8.5%のアクリル酸を含有し、重量平均分子

量が約90,000であり、そして粘度が約500cpsである、28.4pbwの水に希釈可能なアクリル；61.5pbwの二酸化チタン；0.2pbwのアミンからなる；⁴Rohm and Haasから入手されるアクリルラテックス；⁵American Cyanamid Companyから入手されるアミノプラスト架橋剤；⁶Monsanto Chemical Companyから入手されるアミノプラスト架橋剤；⁷米国特許第5,071,904号に記載されるもの；⁸ジイソプロパノールアミンで中和したドデシルベンゼンスルホン酸；1/1のイソプロパノール/水中で10%。

【0048】(b)上記のパート(a)の3種の接着促進性組成物を、熱可塑性ポリオレフィンの基材(Himont Advanced MaterialsからETA-3041CおよびETA 3183として入手される)に、1コート0.25ミルで常圧条件にてスプレー塗布した。得られたフィルムを180°Fで6分間強制的に乾燥した。その後直ちに、コーティング物をまず、1.0ミリの白色の汎用(universal)ベースコート組成物(PPG Industries, Inc.からCBC-90934として入手される)で、次にウェット-ウェットで(すなわち、ベースコー

トを乾燥する前に)、1.5ミリの透明な汎用クリアコート組成物(PPG Industries, Inc.からUCC-1001として入手される)で表面コーティングした。得られた複合フィルムを250°Fで30分間硬化し、そしてその特性を測定した。

【0049】結果を表2に示す。表2の用語および略語は以下に示す意味を有する。「DFT」は乾燥フィルム厚(ミル)を意味する。

【0050】「トリカット(tricut)」は、Nichibanテープを用いたFord研究室試験法BI106-1に準拠した、基材に対する複合フィルムの接着性を意味する。これらの値は、4回テープを引き剥がした後に取り除かれなかった三角形(triangles)の数を意味する。

【0051】「溶剤浸漬」は、トルエンおよびVM&Pナフサの50/50混合物(容積)に浸漬した後の、コーティングされた基材からの「持ち上がり(lifting)」に対する複合フィルム(コーティング)の耐性(分)を意味する。

【0052】「接着-H(adhesion-H)」は、ASTM 3359-Bを用いて、100パーセント相対湿度および37.8℃で作動

組成物	DFT	トリカット	溶剤浸漬	接着-H	熱衝撃	低温 曲げ
促進剤I	0.25	100	40-60分	100	F	6-8
促進剤II	0.25	100	40-60分	100	P	9-10
促進剤III	0.25	85	10-25分	100	F	9

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、自動車の用途において、続いて塗布されるコーティング物との適合性、長期

する湿度チャンバー中で240時間後の、基材に対する複合フィルムの接着性を意味する。

【0053】「熱衝撃」は、複合コーティング物が、Ford研究室試験法BI7-5に記載されるような塗料接着試験に合格(P)したか、または不合格(F)であったかの表示である。この試験は、コーティングされたパネルを約40℃の水に4時間浸漬し、次いで直ちに約-30℃で3時間凍結させることを含む。凍結サイクル後、パネルに「X」と記し、そして高圧蒸気を少なくとも30秒間噴射する。次いでパネルをコーティングの接着の損傷について検査する。

【0054】「低温曲げ(cold bend)」は、基材(ETA-3041C)を0°Fまで冷却し、そして1/2インチのマンドリルを囲んで曲げたときに、複合コーティングにクラックが生じる程度を意味する。この試験の値は0~10までの範囲である。10という値は、複合コーティングにクラックが生じなかったことを意味する。

【0055】

【表2】

間の保存に対する安定性、ガソリン、酸、および他の化学物質に対する耐性、耐湿性、および優れた外観を示すコーティング組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴ 識別記号

C 0 8 J 3/075

C E Y

F I

C 0 8 J 3/03

C E S

3/03

C F F

C E Y

3/075

C F F

C F F

C 0 8 L 33/06

75/04

// C 0 8 J 7/04

(72)発明者 クリストファー エイ. ベラルディ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15237,
ピッツバーグ, プア リチャーズ レーン
2156

(72)発明者 シャンティ. スワルプ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア 15044,
ギブソニア, カータートン ドライブ
5184